

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-90908

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月25日

H 01 F 1/06

7354-5E

B 22 F 9/16

6554-4K

G 11 B 9/28

6554-4K

5/706

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録用磁性粉の製造法

⑮ 特 願 昭60-229886

⑯ 出 願 昭60(1985)10月17日

⑰ 発 明 者 中 岡 一 秀 横浜市緑区東本郷町534-2

⑱ 発 明 者 高 田 芳 一 川崎市多摩区生田1-19-7

⑲ 発 明 者 田 中 靖 横浜市港南区日野町786の1の731

⑳ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 正年 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録用磁性粉の製造法

2. 特許請求の範囲

SiCl<sub>4</sub> ガス及び鉄合金を高温で反応させ、FeCl<sub>3</sub> ガスを生成せしめ、該ガスをそのまま還元するか又は一旦冷却して結晶化させた後、再加熱してガス状化し還元することを特徴とする磁気記録用磁性粉の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、磁気記録用媒体である金属系磁性粉特に純鉄系磁性粉の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、磁気記録用金属磁性粉は、ゲーサイト( $\alpha$ -FeOOH)を出発原料とし、針状ゲーサイトを還元することにより得られる。

上記方法の中で最も緻密さを要求されるのが針状ゲーサイトの製造工程であり、この製造においては、反応温度、pH、及び攪拌条件等を非常に厳しくコントロールする必要があり、製造プロセス

の長さと相俟つて製造コストが高くなるという欠点があった。

また磁気記録用金属磁性粉には酸化鉄系と純鉄系とがあり、中でも純鉄系磁性粉に求められる性能評価としては次のものが挙げられる。

(i)保持力(Hc) 一般に800~1200 Oeが用いられ、1200 Oe以上は現状では磁気ヘッドの性能がない。

(ii)飽和磁化時間( $\tau_s$ )は150 emu/g程度が要求され高い程良好である。

(iii)耐食性が良い方が望まれる。

(iv)粒径分布は均一であることが良く通常粒径は150 Å~1000 Åである。粒径150 Å以下では飽和時間が下り、粒径300~400 Åでは保持力が最大となり、粒径1000 Åでは保持力が低下する。

これらの要求性能に対して、従来用いられている磁気記録用磁性粉は針状200~300 Å、 $\times$ 2000~3000 Åのものである。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、前述の従来の製造方法において、長い製造プロセス、厳密な製造条件、高い製造コストを解決し安価に、性能評価の優れた磁気記録用磁性粉の製造法を提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、 $\text{SiCl}_4$ と $\text{Fe}$ との反応に関して研究を進め、特にその際の反応副生成物である $\text{FeCl}_2$ ガスの利用法について鋭意検討の結果、この $\text{FeCl}_2$ ガスが磁気記録用磁性粉の原料として極めて適切であり、この $\text{FeCl}_2$ ガスを還元して得られる純鉄系金属粉が磁気記録用磁性粉として優れた特性を有することを見出し本発明に至つたものである。

本発明は $\text{SiCl}_4$ ガス及び鉄合金を高温で反応させ、 $\text{FeCl}_2$ を生成せしめ、該ガスをそのまま還元するか又は一旦冷却して結晶化させた後、再加熱してガス状化し、還元し磁気記録用磁性粉を得る製造法である。

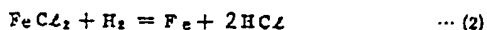
〔作用〕

第1図は本発明方法の説明図である。図におい

るに比して、本発明法は<sup>その必要はなく</sup>甚だ優れていることを意味するものである。

この副生成物である $\text{FeCl}_2$ は、1100℃以上の高温ガスであり、冷却することなく引続き還元するのが好ましいが、冷却して一旦結晶として析出させた後、再び再加熱し、高温で気化させても悪支えない。

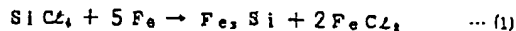
前述の如く作成された $\text{FeCl}_2$ ガスを次の第(2)式に示す如く $\text{H}_2$ 中で還元したところ、金属粉が得られ、この粉末はX線回折の結果、その殆んどが $\alpha\text{-Fe}$ であることが判明した。



その粒径は、凡そ1000Åの球状であり、保持力飽和磁化とも優れた値を示した。また上記還元に必要なガスとしては $\text{H}_2$ あるいは $\text{NH}_3$ などが用いられ、還元生成される磁性粉は夫々 $\alpha\text{-Fe}$ 、窒化鉄であり、微粉であるため両者とも極めて優れた磁気特性を示す。

更に前記(1)式の反応温度範囲は、熱力学的には何度でも良いが、ガス化した方が処理がし易いの

で1は電気炉であり、2は電気炉1で加熱される炉心管、3は $\text{SiCl}_4$ 溶液、4はFe系合金試料であり、Arガスが矢視する如く $\text{SiCl}_4$ 溶液中に吹込まれ、原料ガスとして( $\text{SiCl}_4 + \text{Ar}$ )ガスが炉心管2に吹込まれ、炉心管2は電気炉1により高温に加熱され、炉心管2内に置かれた基板としてのFe系合金と次式に示す如く反応する。



(1)式において生成した $\text{FeCl}_2$ は高温ではガス状であるため、基板系から離れるが、この量は(1)式に示す如く $\text{SiCl}_4$ 1モルに対し2モルの $\text{FeCl}_2$ となる。

得られた $\text{FeCl}_2$ ガスを冷却し、結晶化せしめた後、X線回折等で分析したところ、全て水を含まない $\text{FeCl}_2$ であることが判明し、極めて高品質であることが判つた。

このことは、一般に購入できる $\text{FeCl}_2$ 試薬が水を含んだ $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であり、これから鉄微粉末を製造する場合、予めコルトン(Colton)により焼案された280℃までの段階的脱水処理が必要であ

で通常680℃以上好ましくは1000℃以上が良い。即ち680℃以下では鉄合金表面でソリッド化すること680℃以上750℃では液化し蒸発はあるものの長時間を要するためによる。後述の実施例の如く化学気相蒸着法(CVD)を用いた塗着を併用する場合、1100~1200℃が好ましい。また上限は鉄の溶解する1400℃以上は好ましくない。

用いられる鉄合金としては純鉄、鋼を含んで、鉄ベースの合金で良い。然し高Si、高Al(例えばセンダスト)鉄は本願発明方法の場合やゝ反応が遅いので好ましくない。

然し、後述の実施例の如くCVDより高Si鋼の製造の副産物として本願発明を適用する場合も包含するものである。またキャリアガスとしてArガスを用いたが、不活性ガス $\text{N}_2$ ガス等も用いることができ、前述の(2)式の反応においては、 $\text{H}_2$ が多いほど磁性粉の発生収率は高まる。

〔実施例〕

実施例1

第2図は、本発明方法の実施のために用いた装

図説明図である。図示する如く、鉄合金試料4を載置したセラミックボート6を封入した管径50mmの炉心管2内に( $\text{SiCl}_4 + \text{Ar}$ )ガスを吹込み、一方還元ガスとしての $\text{H}_2$ を矢視する如く吹込む炉心管2と、前記炉心管2を内装した石英反応管5を電気炉1により加熱する。反応生成ガスは粉末捕集器7にて冷却され磁性粉末は脱脂綿8により捕集されるものである。なお9は熱電対である。

以上の第2図に示す装置を用いて次の条件にて金属磁性粉を製造した。

炉温 : 1200℃, 1気圧

鉄合金試料 :  $\text{Fe}-3\% \text{Si}$  鋼

入側ガス :  $\text{SiCl}_4/\text{Ar} = 0.5$  流量1L/min

$\text{H}_2$  : 露点-75℃, 流量2L/min

生成した微粉は、X線回折の結果、その殆んどが $\alpha\text{-Fe}$ であることが判明した。またその平均粒径を透過電子顕微鏡で調べたところ約600Å程度の球状であつた。

この微粉を振動試料磁化測定装置(VSM)により、その磁気特性を調べたところ

保持力  $H_c = 1000 \text{ Oe}$

飽和磁化  $M_s = 180 \text{ emu/g}$  (測定磁界5KOe)

であつた。

#### 実施例2

実施例1と同様な装置を用い、加熱温度を800℃とし、不活性ガスとして $\text{N}_2$ 、還元ガスとして $\text{H}_2$ をその量比 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 2 : 8$ 、1気圧のもとで微粉を生成せしめた結果、その平均粒径は600Åで保持力 $H_c = 1000 \text{ Oe}$ 、飽和磁化 $M_s = 180 \text{ emu/g}$ の磁性粉を得た。

第2図においては脱脂綿8により捕集したが磁力あるいは1~2mmのメッシュ板を数枚並べて捕集してもよい。

また一旦冷却して結晶化させた後、再加熱してガス状化し還元する場合は第2図において $\text{Ar}$ または $\text{N}_2$ をキャリアガスとして供給し、セラミックボート(セラミックに限定しないでもよい)6上に結晶化した $\text{FeCl}_2$ 粉をおき、600℃以上に加熱して磁性粉を得ることができる。

(発明の効果)

本発明の磁気記録用磁性粉の製造法によれば単結晶製造の際に副生する $\text{FeCl}_2$ ガスの有効利用を可能とし、従来法の如く長い製造工程を必要とせず、磁性粉の製造が可能となり、工業用 $\text{FeCl}_2$ を使う場合に比べ脱水処理が必要なく、大巾なコストダウンを可能とするものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

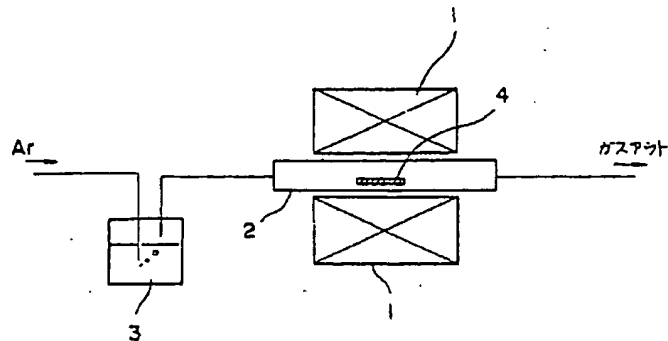
第1図は本発明方法の説明図、第2図は実施例の説明図である。

図において1:電気炉、2:炉心管、3: $\text{SiCl}_4$ 溶液、4:鉄合金試料、5:石英反応管、6:セラミックボート、7:粉末捕集器、8:脱脂綿、9:熱電対。

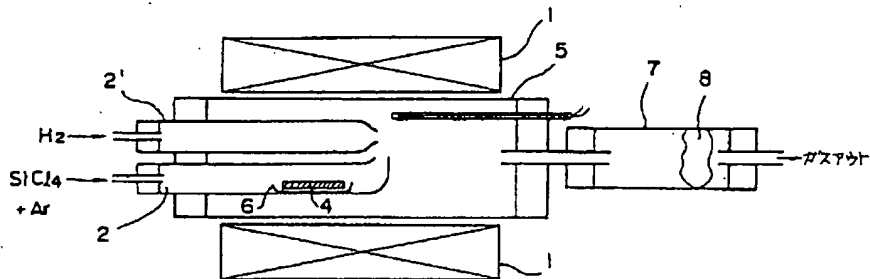
なお各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

代理人 弁理士 佐藤正年

第 1 図



第 2 図



特許庁長官殿

手続補正書(自発)

61 2 12

昭和 60 年 12 月 9 日

## 1. 事件の表示

特願昭60-229886号

## 2. 発明の名称

磁気記録用磁性粉の製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許 出願人

名 称 (412) 日本鋼管株式会社  
(氏名)

## 4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目21番19号

秀和第2ビル

電話 東京(03) 504-3508(代表)

氏 名 井 野 士 木 村 三 郎  
(6073)5. の日付 昭和 年 月 日  
(発送日 昭和 年 月 日)

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」及び図面

## 7. 補正の内容

(1) 図面の「第2図」を別紙補正図面の如く訂正する。

(2) 明細書第2頁第6行、第14行、及び第15行、第5頁第13行の夫々の「保持力」を『保磁力』に訂正する。

(3) 同第2頁第7～8行の「性能がない。」を『性能が追いつかない。』と訂正する。

(4) 同第2頁第9行の「時間」を削除する。

(5) 同第2頁第14行の「飽和時間」を『飽和磁化』と訂正する。

(6) 同第2頁第18行の「200～300φ、λ×2000～30000λ」を『200～300λφ×2000～3000λ』に訂正する。

(7) 同第5頁第13行の「1000λ」を『600λ』に訂正する。

第 2 図

